

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-167543

(43)Date of publication of application : 25.06.1996

(51)Int.Cl. H01G 9/055  
G22C 21/00  
H01G 9/07

(21)Application number : 06-307401

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1994

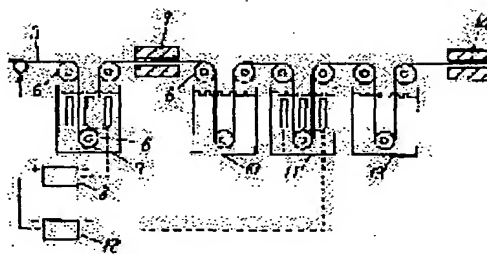
(72)Inventor : HASHIO KOUNOSUKE  
KAMIMOTO KOJI  
KURAMASU KEIZABURO  
TANAHASHI MASAKAZU

#### (54) ALUMINUM ELECTRODE FOIL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

##### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent decrease in strength of aluminum electrode foil by a method wherein a dielectric film, on which the dielectric fine particles of high dielectric constant are mingled, is formed on the surface of aluminum foil.

CONSTITUTION: A sheet of aluminum foil 3, of which the surface area is enlarged by forming a number of etch pits by etching, is delivered to a chemically forming bath 7 through a roller 6. A chemically forming solution, consisting of an adipic acid ammonium solution containing titanium oxide grains, is poured into the chemically forming bath 7, and an aluminum foil is formed by applying voltage from a chemically forming power source 8. The manufactured aluminum foil 3 is heat-treated in a heat treatment furnace 9, then it is depolarized in a depolarization treatment bath 10, subsequently a post-treatment is conducted in a chemically forming bath 13, and finally, it is dried up by a heat treatment furnace 14, and the aluminum foil is formed. As a result, electrostatic capacitance can be increased without decreasing strength, and a small electrolytic capacitor can be manufactured.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-167543

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/055				
C 2 2 C 21/00	H			
H 0 1 G 9/07				
		9375-5E	H 0 1 G 9/ 04 3 4 6 9/ 00 5 0 1	
			審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)	

(21) 出願番号 特願平6-307401

(22) 出願日 平成6年(1994)12月12日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 簀尾 幸之助

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 神本 浩司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 倉増 敬三郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

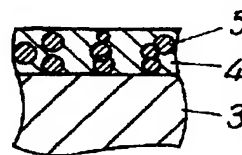
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用アルミニウム電極箔およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の改良に関するものであり、強度の低下もなく静電容量の増大が図れるものを提供することを目的とする。

【構成】 アルミニウム箔3の表面に高誘電率の誘電体微粒子5を混在した誘電体皮膜4を形成して電解コンデンサ用アルミニウム電極箔とすることで静電容量の増大を図る。



3 アルミニウム箔

4 誘電体皮膜

5 誘電体微粒子

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム箔の表面に高誘電率の誘電体微粒子を混在した誘電体皮膜を形成した電解コンデンサ用アルミニウム電極箔。

【請求項 2】 誘電体微粒子が  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{ZrTiO}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{Zr})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ より選ばれた 1 種または複数種からなる請求項 1 記載の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔。

【請求項 3】 誘電体微粒子の粒径を  $20 \sim 80 \text{ nm}$ とした請求項 1 記載の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔。

【請求項 4】 アルミニウム箔があらかじめエッチング処理により表面積を増大したものである請求項 1 記載の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔。

【請求項 5】 アルミニウム箔を高誘電率の誘電体微粒子を含む化成液中で陽極酸化処理を行い、このアルミニウム箔の表面に誘電体微粒子を混在する誘電体皮膜を形成する電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法。

【請求項 6】 アルミニウム箔の表面に高誘電率の誘電体微粒子を含む水溶液または有機溶液を塗布した後、液中の水または有機溶剤を加熱処理により除去し、その後化成液で陽極酸化処理を施し誘電体微粒子を混在する誘電体皮膜を形成する電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法。

【請求項 7】 アルミニウム箔を高誘電率の誘電体微粒子の懸濁液に浸漬し、この懸濁液を加熱して誘電体微粒子をアルミニウム箔の表面に固定し、次に化成液を用いて陽極酸化処理をして誘電体微粒子を混在した誘電体皮膜を形成する電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法。

【請求項 8】 ローラに高誘電率の誘電体微粒子を付着させ、このローラの誘電体微粒子をアルミニウム箔の表面に転写した後化成液を用いて陽極酸化処理を施してアルミニウム箔の表面に誘電体微粒子の混在する誘電体皮膜を形成する電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法。

【請求項 9】 高誘電率の誘電体微粒子とガラスフリットを含む溶液をアルミニウム箔の表面に塗布し、加熱することによりガラスフリットで誘電体微粒子をアルミニウム箔に固定した後、化成液を用いて陽極酸化処理を施して誘電体微粒子を混在した誘電体皮膜を形成する電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法。

【請求項 10】 ガラスフリットとして軟化点が  $500^\circ\text{C}$ 以下で線熱膨張係数が  $3 \sim 70 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のものをを用いた請求項 9 記載の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は各種電子機器に利用される電解コンデンサ用アルミニウム電極箔およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電解コンデンサのアルミニウム電極箔は一般的に、図 3 に示すように高純度のアルミニウム箔 1 を塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) を含むエッチング液中で陽極エッチングを行い、このアルミニウム箔 1 に数多くのピットを作成して表面積  $A$  を増大させた後、化成液中で陽極酸化処理を行い、アルミニウム箔 1 に誘電体皮膜 2 を形成する。この誘電体皮膜 2 の膜厚を  $t$ 、誘電率を  $\epsilon$  としたとき、アルミニウム電極箔の静電容量  $C$  は下記式で表わすことができる。

【0003】  $C = \epsilon (A/t)$

この静電容量  $C$  を増大させるためには、表面積  $A$  の増大と、誘電体皮膜 2 の膜厚  $t$  を薄くしていくことが有効とされている。

【0004】 しかしながら、誘電体皮膜 2 の膜厚  $t$  を薄くしていくと絶縁破壊電圧が低くなり、低電圧での使用しかできなくなり実用範囲が著しく狭められてしまうことになる。

【0005】 このようなことから、従来の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔は、陽極エッチングによりアルミニウム箔 1 の表面積を増大して静電容量  $C$  の増大を図ってきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法では、静電容量の増大のために表面積を増大しているためアルミニウム電極箔の強度が低下し、コンデンサ素子としての巻取り等でアルミニウム電極箔の破断が生じやすく、生産性に支障をきたしコスト面で著しく不利になっていた。

【0007】 また、表面積の増大のための陽極エッチングでは、アルミニウム箔 1 の純度や不純物として含有される金属組成による影響を受けやすく、表面積増大についてばらつきが生じやすく安定した静電容量を得ることが困難であるといった欠点があった。

【0008】 本発明は以上のような従来の欠点を除去し、強度の低下もなく静電容量のばらつきの少ない電解コンデンサ用アルミニウム電極箔およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため本発明は、アルミニウム箔の表面に高誘電率の誘電体微粒子を混在した誘電体皮膜を形成したものである。

【0010】

【作用】 このような構成とすることにより、誘電体皮膜としてアルミナと高誘電率の誘電体微粒子の混在したものとなり、誘電体皮膜自体の誘電率を大きくして静電容

量の増大を図ることができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の一実施例について図1を用いて説明する。

【0012】図1において、3は厚さ100 $\mu$ mで純度99%のアルミニウム箔である。4はこのアルミニウム箔3の表面に形成された誘電体皮膜であり、この誘電体皮膜4中にはTiO<sub>2</sub>、PbZrO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、ZrTiO<sub>3</sub>、(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>、(Pb, Zr)TiO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの高誘電率の誘電体微粒子5が混在されている。

【0013】また、上記誘電体皮膜4は、平均粒径20nm~80nmの高誘電率の誘電体微粒子5を含有させた陽極酸化液を用いて陽極酸化処理を施すことにより形成されている。この誘電体微粒子5の粒径を20nm~80nmとしたのは、20nm以下であれば凝集しやすく陽極酸化液への分散が困難となり、誘電体皮膜4中に均一に混在させることが困難となり、80nm以上になると漏れ電流が大きくなって好ましくなくなることに起因している。

【0014】このような構成の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔とすることにより、アルミニウム箔3の表面積の拡大を強度が低下しない程度までとしても静電容量は数10%向上させることができる。

【0015】次に本発明の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法の具体的な実施例について説明する。

【0016】（実施例1）まず、本発明の第1の実施例としての電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法について図2を用いて説明する。

【0017】エッチングによりエッチピットを多数形成して表面積の拡大を図った厚さ100 $\mu$ m、純度99%のアルミニウム箔3は、ローラ6を介して化成槽7に送り込まれる。この化成槽7には平均粒径30nmの酸化チタン粒子（TiO<sub>2</sub>ルチル構造>97%）5を0.5重量%含有する7%アジピン酸アンモニウム水溶液からなる化成液が液温75℃を保って注入されている。また、この化成槽7とアルミニウム箔3には化成用電源8により0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で100Vの電圧を印加して化成されるようになっている。

【0018】この化成槽7で作成されたアルミニウム箔3は熱処理炉9で熱処理され、次に減極処理槽10で減極処理し、続いて化成槽11で化成用電源12で電圧を印加しながら化成し、後処理槽13で後処理し、最後に熱処理炉14で乾燥してアルミニウム電極箔とする。

【0019】この方法によって得られた電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量は15 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>であった。比較としてTiO<sub>2</sub>の誘電体微粒子を添加しない化成液である7%アジピン酸アンモニウム水溶液の化成槽7で化成し、後は全く同じ工程で製造した電解コン

デンサ用アルミニウム電極箔の静電容量は12 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>で本発明の方法によるものは約25%容量増加が得られた。

【0020】上記化成液中に添加する誘電体微粒子の量を変えて製造した電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量の測定結果を（表1）に示す。

【0021】

【表1】

酸化チタン粒子の添加量と静電容量

化成液への酸化チタン粒子の添加量	静電容量 $\mu$ F/cm <sup>2</sup>
0%	12
0.1%	13
0.5%	15
5.0%	14

【0022】この（表1）から明らかなように、誘電体微粒子の添加量を増すに従って静電容量は増加していくが、5重量%以上の添加で飽和する傾向が見られた。これは、この条件で製造した場合に陽極酸化時にアルミナ中に固定される誘電体微粒子の量に制限があり、化成液中の誘電体微粒子の量を増しても効果が出てこなくなる。

【0023】本実施例においては、誘電体微粒子の添加量は5重量%が飽和点であったが化成条件によってはこの添加量はそれぞれ異なる。

【0024】（実施例2）下記の組成で調合し、ポットミルで分散した分散物を得る。

【0025】

酸化チタン粒子（TiO<sub>2</sub>） 30g  
 アクリル系樹脂 9g  
 ヤシ脂肪酸ジェタノールアマイド 1PHP  
 ブタノール 740g  
 ジエチルフタル酸 2g

ローラに巻回された厚さ100 $\mu$ m、純度99%のアルミニウム箔を上記分散物に通す。送りスピードを調整し、分散物をアルミニウム箔上に塗布し、加熱装置上を通して乾燥させて溶剤を揮発させ、ローラで加圧した後350℃以上で加熱し脱バインダー処理を行ってアルミニウム箔上に酸化チタン層を形成させる。

【0026】次に7%アジピン酸アンモニウム水溶液の化成液を75℃に保った化成槽に上記アルミニウム箔を送り込んで100Vの電圧で化成し、後は実施例1と同じ工程を経て電解コンデンサ用アルミニウム電極箔を得る。

【0027】この方法で得た電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量は0.16 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>で、酸化チタンの付着処理をしない電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量0.12 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>に比べて約33%の容量増加を得ることができた。

【0028】（実施例3）厚さ100 $\mu$ m、純度99%

のエッチング処理を施したアルミニウム箔を平均粒径30～50nmの酸化チタン粒子( $\text{TiO}_2$ )を重量百分率で0.5%含有するボイル純水溶液中に浸漬し、7%アジピン酸アンモニウム水溶液の化成液を75℃に保った化成槽で100Vの電圧を印加して化成処理し、以後は実施例1と同じ工程を経て電解コンデンサ用アルミニウム電極箔を得た。この電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量は $15\mu\text{F}/\text{cm}^2$ で酸化チタンを用いないものの静電容量 $12\mu\text{F}/\text{cm}^2$ に比べて約25%の容量増加を得ることができた。

【0029】(実施例4) 静電気により金属、ゴムあるいは合成樹脂からなるローラ上に平均粒径50nmの酸化チタン粒子を付着させ、厚さ100 $\mu\text{m}$ で純度99%でアルミニウム箔に転写し、その後ローラで加圧し酸化チタン粒子を固定させる。その後、このアルミニウム箔を実施例2、実施例3と同じように化成処理を行って電解コンデンサ用アルミニウム電極箔を得た。この電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量は $0.17\mu\text{F}/\text{cm}^2$ で酸化チタンを施さずに製造した電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量 $0.12\mu\text{F}/\text{cm}^2$ に比べて約40%の容量増加を得ることができた。

【0030】なお、酸化チタン粒子の代りに高誘電率の誘電体微粒子として $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{ZrTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{Zr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{TiO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を用いても同じ効果があった。

【0031】(実施例5) 下記の組成で調合し、ポットミルで分散した分散物を得る。

【0032】

酸化チタン粒子	15g
ガラスフリット	15g
アクリル系樹脂	7g
ヤシ脂肪酸ジェタノールアマイド	1PHP
ブタノール	740g
ジエチルフタル酸	2g

ローラに巻回された厚さ100 $\mu\text{m}$ 、純度99%のアルミニウム箔を上記分散物に通し、送りスピードを調整してアルミニウム箔上に分散物を塗布し、加熱装置を通して乾燥させて溶剤を揮発させた後、400℃以上に加熱してガラスフリットを溶融しアルミニウム箔上に酸化チタン粒子を固定する。このとき500℃以上に加熱すると特性が不安定になるため500℃以下が好ましく、

また、ガラスフリットの線熱膨張係数は $3\sim 70\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ が好ましく、この範囲外のものではアルミニウム箔が大きく湾曲する。

【0033】後は実施例2～4に示すものと同様の工程を経て電解コンデンサ用アルミニウム電極箔を得た。この電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の静電容量は $0.15\mu\text{F}/\text{cm}^2$ で酸化チタン粒子を施さないものの静電容量 $0.12\mu\text{F}/\text{cm}^2$ に比べて約25%の容量増加が図れた。

【0034】

【発明の効果】以上のように本発明は、誘電体皮膜中に高誘電体微粒子を混在させることにより、アルミニウム箔としてエッチングにより表面積の増大を図ったものでも、エッチング処理の施していないアルミニウム箔でも、静電容量を増大できる。

【0035】特に、本発明によりエッチングしたアルミニウム箔の強度を過度のエッチング処理で強度を劣化させることなく静電容量の増大が図れ、しかもその静電容量は安定したものとなり、結果として小形の電解コンデンサを構成できるとともにコスト面でも有利とすることができるなどの効果を有し、産業的価値の大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の一実施例を示す要部の拡大断面図

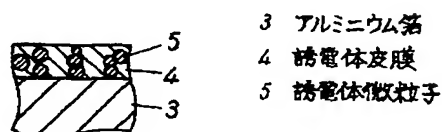
【図2】同本発明の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の製造方法の一実施例を示す工程図

【図3】従来の電解コンデンサ用アルミニウム電極箔の要部の拡大断面図

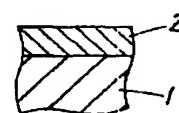
【符号の説明】

- 3 アルミニウム箔
- 4 誘電体皮膜
- 5 誘電体微粒子
- 7 化成槽
- 8 化成用電源
- 9 熱処理炉
- 10 減極処理槽
- 11 化成槽
- 12 化成用電源
- 13 後処理槽
- 14 熱処理炉

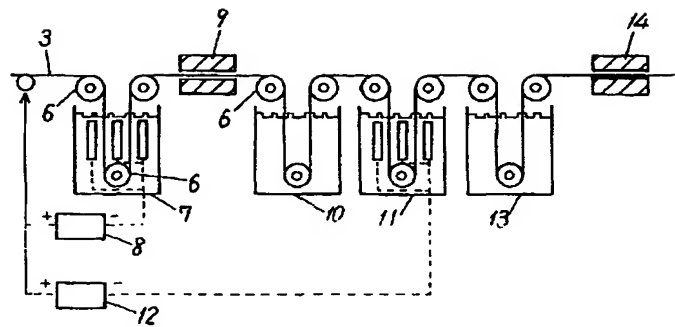
【図1】



【図3】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 棚橋 正和  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内